铍合金化学分析方法

第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法

编制说明

（审定稿）

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司

2020.12

《铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》

编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

根据《工业和信息化部2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科[2019]126号）的文件精神，西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司负责制订有色金属行业标准《铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》，该项目计划编号：2019-0420T-YS，本标准应在2021年完成。

1.2 项目背景

高铍铍合金（铍质量分数范围：60％～65％）结合了铍金属的低密度、高的比强度、高比刚度和铝的易加工性能的特点，具有质量轻、比强度高、比刚度高、热稳定性好、高韧性、高模量、抗腐蚀性好等特点，是一种重要的结构材料被广泛应用于航空航天等领域。主体铍是决定铍合金性能的关键因素，准确测定铍含量，对铍合金结构材料研发、应用与生产具有重要意义。

铍合金中铍的检测方法，目前有铍试剂Ⅲ光度法测定铝-铍中间合金中铍含量，该方法主要是针对2％以下铍的检测，而高铍铍合金中铍的含量约为60％，适用于容量法分析。目前，国内还没有针对高铍铍合金中铍的标准化学分析方法。

本文件采用氟化钾滴定法测定铍合金中铍的含量，用硫酸-硝酸溶解样品，硫酸-硝酸分解，用乙二胺四乙酸二钠络合铝、铁离子及其它离子，在氨性溶液中，使铍生成氢氧化铍沉淀，将分离净化的沉淀用盐酸溶解，以酚酞为指示剂，调整pH值，加入氟化钾溶液，析出等当量的碱，用盐酸标准溶液滴定。能够满足铍合金中测定范围在50％～70％铍的检测，有利于产品质量控制和质量评定，促进铍合金产业的发展。

1.3 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司（简称西材院），是国内唯一的铍材研究和生产基地，国家高新技术企业，建有稀有金属特种材料国家重点实验室。

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司通过多年的自主技术研发，研制出满足用户需求的铍合金产品。

 本文件起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司。

本文件主要起草人：白英丽、王佳丽、莫蓉、马肖、温亚勇、冉梦璇、谢奕斌、孙洪涛。

其中西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司负责样品的收集和分发，完成分析方法研究工作，撰写标准文稿、编制说明和研究报告。五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司提供实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出相应修改意见。

1.4主要工作过程

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 起草阶段

 1）2019年11月～12月，成立了《铍合金化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》标准编制组，确定了各成员的工作职能和任务，制定了工作计划和进度安排。

 2）2019年12月4日～6日，在广东省深圳市召开的全国有色金属标准化技术委员会工作会议进行了任务落实，五矿铍业股份有限公司为第一验证单位，富蕴恒盛铍业有限责任公司为第二验证单位。

3）2020年4月～8月，编制组完成相关的分析方法试验，提交了有色金属行业标准《铍合金化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》的初稿、试验报告等。交五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司进行意见征集，并连同验证样品一并寄往各验证单位。经过与各验证单位的讨论，形成了征求意见稿。

1.4.2 征求意见阶段

1）编制组通过发函，全国有色金属标准化技术委员会将《铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》征求意见资料在中国有色金属标准质量信息网（[www.cnsmq.com](http://www.cnsmq.com)）上挂网，向社会公开征求意见。征求意见的单位包括主要生产、经销、使用、科研、第三方检验机构等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性。

2）2020年9月22日～24日由全国有色金属标准化技术委员会主持，在湖南省长沙市召开标准讨论会，来自宝鸡钛业股份有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、承德天大钒业有限责任公司、宁夏东方钽业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、西安汉唐分析检测有限公司、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、深圳清华大学研究院等单位的四十多名专家代表参会，对本文件的征求意见稿、编制说明、试验报告进行了充分、细致的讨论，并提出修改意见。

3）2020年11月24日～26日由全国有色金属标准化技术委员会主持，在江苏省徐州市召开标准讨论会，来自宝鸡钛业股份有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、承德天大钒业有限责任公司、宁夏东方钽业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、西安汉唐分析检测有限公司、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、深圳清华大学研究院等单位的四十多名专家代表参会，对本文件的预审稿、编制说明进行了充分、细致的讨论，并提出修改意见。

4）征求意见阶段，共向24家单位发送了《铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》，收到回函的单位数为24家，回函并有建议或意见的单位数为10个，详见标准征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，形成《铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》（审定稿）。

2 标准的编制原则

2.1 符合性：按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2.2 合理性：满足国内铍合金分析检测的需要为原则，提高标准的适用性；以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性；充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

2.3 先进性：本方法操作方便规范，测定线性范围宽，准确度和精密度满足分析方法要求。

3 制订标准主要内容的依据

3.1 分析方法的确定

本文件采用氟化钾滴定法测定高铍铍合金中铍的含量。

3.2 元素测定范围的确定

在制定铍合金中铍元素测定范围时，根据产品客户的反馈要求及产品的要求，结合日常检测样品实际情况，对产品铍元素范围作了拓展，最终确定出本文件铍元素的测定范围数值，见表1。

表1 产品要求铍元素范围与本标准铍元素的测定范围的比较

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  元素 | 产品要求范围/％ | 本标准范围/％ |
| Be | 60.00～65.00 | 50.00～70.00 |

3.3 试样预处理

将试料置于150 mL烧杯中，盖上表面皿，加入8 mL硫酸(1+1)和5 mL硝酸，加热至试料溶解完全，冷却，转移至100 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。分取10.00 mL试液于150 mL烧杯中，加入15 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液，以水稀释至60 mL，加热煮沸5 min，加入5 g硝酸铵，用氨水调节pH为9.6～10至氢氧化铍沉淀完全。沉淀放置2 h（或过夜）后，用中速定量滤纸过滤，用硝酸铵洗液洗涤烧杯3次～4次，洗涤沉淀3次～4次。沉淀用热盐酸溶解至250 mL锥形瓶中，再用热盐酸洗涤滤纸3次～4次。保证铍和铝分离彻底。

3.4 加标回收试验

按分析方法对3种铍合金样品进行标准加入回收试验，结果如下表2和表3。

表2 准确度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铍量/% | 样品含铍量/mg | 加入铍量/mg | 测得铍量/mg | 回收率/% |
| 水平1 | 56.38 | 84.57 | 50.00 | 130.40 | 96.9 |
| 84.57 | 50.00 | 137.40 | 102.1 |
| 水平2 | 61.70 | 92.55 | 50.00 | 139.70 | 98.0 |
| 92.55 | 50.00 | 140.55 | 98.6 |
| 水平3 | 66.20 | 99.30 | 50.00 | 146.01 | 97.8 |
| 99.30 | 50.00 | 143.18 | 95.9 |

表3 一验准确度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铍量/% | 样品含铍量/mg | 加入铍量/mg | 测得铍量/mg | 回收率/% |
| 水平1 | 55.38 | 83.07 | 50.00 | 127.48 | 98.5 |
| 83.07 | 50.00 | 135.60 | 101.9 |
| 水平2 | 61.40 | 92.10 | 50.00 | 139.68 | 98.3 |
| 92.10 | 50.00 | 138.97 | 97.8 |
| 水平3 | 66.04 | 99.06 | 50.00 | 149.03 | 99.98 |
| 99.06 | 50.00 | 143.69 | 96.4 |

铍合金中铍的加标回收率在95.9％～102.1％之间，测定结果准确度满足分析方法要求。

3.5 主要实验（或验证）的分析

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司的试验数据和验证数据分别按照重复性和允许差的公式进行计算，得到了不同含量的重复性限和允许差。

3.5.1 样品数据对比

起草单位与验证单位的试验结果统计见表4。

表4 试验结果对比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| /% | s | /% | s | /% | s |
| 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 | 起草 | 56.38  | 0.20  | 61.70 | 0.32 | 66.20 | 0.48 |
| 五矿铍业股份有限公司 | 一验 | 55.38 | 0.24 | 61.40 | 0.28 | 66.04 | 0.38 |
| 富蕴恒盛铍业有限责任公司 | 二验 | 55.64 | 0.24 | 60.99 | 0.33 | 65.66 | 0.42 |

采用格拉布斯检验方法，分别对三家单位中铍含量检测数据进行异常值分析，结果见表5～表7。

 表5不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（西材院）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | /% | SD/% | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值/n=11,a=0.05 | 结论 |
| 水平1 | 56.38 | 0.20 | 1.400 | 1.600 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 61.70 | 0.32 | 1.188 | 1.438 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 66.20 | 0.48 | 1.771 | 1.375 | 2.234 | 无异常值 |

 表6 一验不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（五矿铍业）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | /% | SD/% | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值/n=11,a=0.05 | 结论 |
| 水平1 | 55.38 | 0.24 | 1.417 | 1.500 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 61.40 | 0.28 | 2.036 | 1.786 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 66.04 | 0.38 | 1.947 | 1.868 | 2.234 | 无异常值 |

 表7二验不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（富蕴恒盛）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | /% | SD/% | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值/n=11,a=0.05 | 结论 |
| 水平1 | 55.64 | 0.24 | 0.667 | 1.958 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 60.99 | 0.33 | 1.909 | 1.606 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 65.66 | 0.42 | 0.527 | 1.643 | 2.234 | 无异常值 |

3.5.2 方法的重复性限和允许差

 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，精密度原始数据参见附录A，在表8给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）情况不超过5％。重复性限（r）按表8数据采用线性内插法或外延法求得。

表8 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Be/％ | 56.38 | 61.70 | 66.20 |
| *r*/％ | 0.56 | 0.90 | 1.36 |

实验室之间分析结果的差值应不大于表9所列允许差。

表9 允许差

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Be/％ | 允许差/％ |
| >50.00～70.00 | 2.00 |

4、标准中涉及专利的情况

 本文件不涉及专利问题。

5、预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

铍合金作为重要的结构材料被广泛应用于航空航天等领域，确测定铍含量，对铍合金结构材料研发、应用与生产具有重要意义。

目前国内尚无铍合金化学分析方法标准，本文件采用氟化钾滴定法测定铍合金中铍的含量，能够满足铍合金中测定范围在50％～70％铍的检测，有利于产品质量控制和质量评定，促进铍合金产业的发展。

5.2 标准的预期作用

本文件充分考虑了国内铍合金研制及生产企业和用户单位的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，将进一步规范铍合金中铍含量的分析检验工作，更好地指导相关行业铍合金的分析检测和应用水平；有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

6、采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

 经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类型标准水平的对比分析

 经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

 无。

7、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

 本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

8、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按照既定编制原则进行编写，本文件制订过程中未发生重大的分歧意见。

9、标准作为强制性或推荐性标准的建议

本文件建议作为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

10、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了铍合金中铍含量的测定，有利于整个行业分析水平的提升。生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本文件内容。

本文件在发布和实施的过渡期间，生产企业可以组织宣贯会，以及通过销售部门向采购单位和使用单位提供本文件，保证本文件能够得到及时推广和应用。

11、废止现行有关标准的建议

 本文件为新制定文件，无废止其他标准的建议。

12、其他应予以说明的事项

无。

《铍合金化学分析方法》标准制订编制组

 2020-12

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法

承办人：马肖 共 2 页 第 1 页 2021年4月5日填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准章条编号** | **意见内容** | **提出单位** | **处理意见** | **备注** |
| 1 | 封面 | 将“H 14”修改为“CCS H 14”。 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 正文 | 增加重要提示内容。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 2 | 将2规范性引用文件部分“本文件没有规范性引用文件。”修改为：“下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定”。 | 广东省工业分析检测中心 | 采纳 |  |
| 4 | 5.16 | 按式（1）修改为“按公式（1）” | 五矿铍业股份有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 5.16 | 将公式（1）由滴定度修改为摩尔浓度 | 富蕴恒盛铍业有限责任公司 | 采纳 |  |
| 6 | 8.1 | 将称样量的表格删除 | 西部新锆核材料科技有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 8.4 | 将pH=9.6～10至氢氧化铍沉淀完全修改为pH为9.6～10至氢氧化铍沉淀完全 | 新疆有色金属研究所 | 采纳 |  |
| 8 | 8.4 | 将洗涤3-4次。修改为洗涤3次～4次。 | 宝钛集团有限公司 | 采纳 |  |
| 9 | 9 | 修改9中公式内容。 | 宁夏东方钽业股份有限公司 | 采纳 |  |
| 10 | 9 | 9中，补充“计算结果保留两位有效数字，数字修约按GB/T 8170规定执行。”内容。 | 西北有色金属研究院 | 采纳 |  |
| 11 |  | 没有意见 | 浙江华友钴业股份有限公司 |  |  |
| 12 |  | 没有意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |

标准项目负责起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 电话：0952-2098378

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法

承办人：马肖 共 2页 第 2页 2021年4月5日填写

标准项目负责起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 电话：0952-2098378

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 13 |  | 没有意见 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |  |  |
| 14 |  | 没有意见 | 江西晶安高科技股份有限公司 |  |  |
| 15 |  | 没有意见 | 青岛海关技术中心 |  |  |
| 16 |  | 没有意见 | 中核建中核燃料元件有限公司 |  |  |
| 17 |  | 没有意见 | 宁夏大学测试分析中心 |  |  |
| 18 |  | 没有意见 | 国合通用测试评价认证股份公司 |  |  |
| 19 |  | 没有意见 | 中核北方核燃料元件有限公司 |  |  |
| 20 |  | 没有意见 | 金川集团股份有限公司 |  |  |
| 21 |  | 没有意见 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 |  |  |
| 22 |  | 没有意见 | 西部新锆核材料科技有限公司 |  |  |
| 23 |  | 没有意见 | 新疆有色金属研究所 |  |  |
| 24 |  | 没有意见 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司测 |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：24个；

 （2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：24个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：10个；

 （4）没有回函的单位数：0个。